

04838052 \*\*Image available\*\*

MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR

PUB. NO. : 07-130652 [JP 7130652 A]

PUBLISHED: May 19, 1995 (19950519)

INVENTOR(s): OTANI HISASHI

MIYANAGA SHOJI

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company  
or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO. : 05-294633 [JP 93294633]

FILED: October 29, 1993 (19931029)

INTL CLASS: [6] H01L-021/20; C01B-033/02; H01L-027/12; H01L-029/786;  
H01L-021/336

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 13.2 (INORGANIC  
CHEMISTRY -- Inorganic Compounds)

JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R004 (PLASMA)

ABSTRACT

PURPOSE: To strictly control the introduced amount of a catalyst element in a method of obtaining crystalline silicon by heat treatment by using the catalytic element promoting crystallization.

CONSTITUTION: An extremely thin oxide film 13 is formed on an amorphous silicon film 12 formed on a glass substrate 11 and a water solution 14 of an acetate solution or the like having 10 to 200ppm (to be adjusted) of a catalytic element such as nickel. This state is held for a prescribed time and spin drying is performed by using a spinner 15. Then, heat treatment is performed at 550 deg.C for four hours so as to obtain a crystalline silicon film. In this constitution, concentration of a catalytic element in a finished crystalline silicon film can be accurately controlled by adjusting the concentration of the catalytic element in the solution.

010262481

WPI Acc No: 95-163736/199522

XRAM Acc No: C95-075733

XRPX Acc No: N95-128427

Crystallisation of amorphous silicon films - using a catalyst to  
accelerate the process

Patent Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (SEME ); HANDOTAI ENERGY  
KENKYUSHO KK (SEME )

Inventor: FUKUNAGA T; MIYANAGA A; OHTANI H; ZHANG H

Number of Countries: 008 Number of Patents: 010

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Main IPC     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|--------------|----------|
| EP 651431  | A2   | 19950503 | EP 94307986 | A    | 19941031 | H01L-021/20  | 199522 B |
| JP 7130652 | A    | 19950519 | JP 93294633 | A    | 19931029 | H01L-021/20  | 199529   |
| JP 7135174 | A    | 19950523 | JP 93303436 | A    | 19931109 | H01L-021/20  | 199529   |
| JP 7183540 | A    | 19950721 | JP 94162705 | A    | 19940620 | H01L-029/786 | 199538   |
| TW 264575  | A    | 19951201 | TW 94109844 | A    | 19941024 | H01L-049/02  | 199608   |
| EP 651431  | A3   | 19950607 |             |      |          | H01L-021/20  | 199610   |
| US 5643826 | A    | 19970701 | US 94329644 | A    | 19941025 | H01L-021/228 | 199732   |
| CN 1110004 | A    | 19951011 | CN 94112820 | A    | 19941028 | H01L-021/208 | 199735   |
| US 5923962 | A    | 19990713 | US 94329644 | A    | 19941025 | H01L-021/84  | 199934   |
|            |      |          | US 95430623 | A    | 19950428 |              |          |
| CN 1223459 | A    | 19990721 | CN 94112820 | A    | 19941028 | H01L-021/00  | 199947   |
|            |      |          | CN 98120978 | A    | 19941028 |              |          |

Priority Applications (No Type Date): JP 94162705 A 19940620; JP 93294633 A  
19931029; JP 93303436 A 19931109; JP 93307206 A 19931112

Cited Patents: Jnl. Ref: EP 612102; US 5130264; US 5147826; WO 8603621

Patent Details:

| Patent | Kind | Lan | Pg | Filing Notes | Application | Patent |
|--------|------|-----|----|--------------|-------------|--------|
|--------|------|-----|----|--------------|-------------|--------|

|           |    |   |    |  |  |  |
|-----------|----|---|----|--|--|--|
| EP 651431 | A2 | E | 31 |  |  |  |
|-----------|----|---|----|--|--|--|

Designated States (Regional): DE FR GB NL

|            |   |   |  |  |  |  |
|------------|---|---|--|--|--|--|
| JP 7130652 | A | 9 |  |  |  |  |
|------------|---|---|--|--|--|--|

|            |   |    |  |  |  |  |
|------------|---|----|--|--|--|--|
| JP 7135174 | A | 13 |  |  |  |  |
|------------|---|----|--|--|--|--|

|            |   |    |  |  |  |  |
|------------|---|----|--|--|--|--|
| JP 7183540 | A | 16 |  |  |  |  |
|------------|---|----|--|--|--|--|

|            |   |    |  |  |  |  |
|------------|---|----|--|--|--|--|
| US 5643826 | A | 26 |  |  |  |  |
|------------|---|----|--|--|--|--|

|            |   |  |        |             |  |  |
|------------|---|--|--------|-------------|--|--|
| US 5923962 | A |  | CIP of | US 94329644 |  |  |
|------------|---|--|--------|-------------|--|--|

|  |  |  |        |            |  |  |
|--|--|--|--------|------------|--|--|
|  |  |  | CIP of | US 5643826 |  |  |
|--|--|--|--------|------------|--|--|

|            |   |  |        |             |  |  |
|------------|---|--|--------|-------------|--|--|
| CN 1223459 | A |  | Div ex | CN 94112820 |  |  |
|------------|---|--|--------|-------------|--|--|

Abstract (Basic): EP 65 A

Mfg a semiconductor device comprises: (a) disposing a soln. in contact with a portion of a Si film on a substrate, the solution containing a catalyst for promoting crystallisation of the film; (b) crystallising the film by heating. Also claimed is the method using Ni as the catalyst and (III) the method as (I) in which crystals grow from the catalysed portion to a non catalysed portion and the devices (IV) made using the methods.

USE - Mfr. of electro-optical devices e.g. active matrix liq. crystal devices.

ADVANTAGE - Improved stability and reliability.

Title Terms: CRYSTAL; AMORPHOUS; SILICON; FILM; CATALYST; ACCELERATE;  
PROCESS

Derwent Class: E12; E31; L03; U11; U14

International Patent Class (Main): H01L-021/00; H01L-021/20; H01L-021/208;  
H01L-021/228; H01L-021/84; H01L-029/786; H01L-049/02

International Patent Class (Additional): C01B-033/02; H01L-021/26;  
H01L-021/268; H01L-021/336; H01L-027/12; H01L-027/13; H01L-031/00;  
H01L-031/10

File Segment: CPI; EPI

特開平7-130652

(43) 公開日 平成7年(1995)5月19日

|                           |      |         |                |                   |
|---------------------------|------|---------|----------------|-------------------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I            | 技術表示箇所            |
| H 0 1 L 21/20             |      | 8122-4M |                |                   |
| C 0 1 B 33/02             | E    | 7202-4G |                |                   |
| H 0 1 L 27/12             | R    |         |                |                   |
| 29/786                    |      |         |                |                   |
|                           |      | 9056-4M | H 0 1 L 29/ 78 | 3 1 1 Y           |
|                           | 審査請求 | 未請求     | 請求項の数14        | FD (全 9 頁) 最終頁に続く |

(21) 出願番号 特願平5-294633

(22) 出願日 平成5年(1993)10月29日

(71) 出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所  
神奈川県厚木市長谷398番地

(72) 発明者 大谷 久

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 宮永 昭治

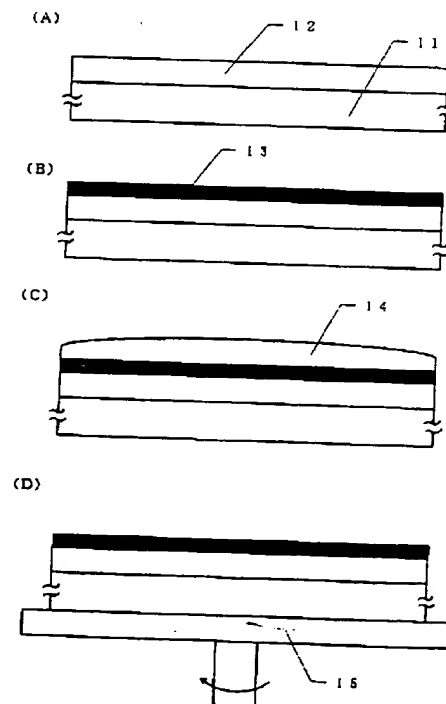
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(54) 【発明の名称】 半導体作製方法

(57) 【要約】

【目的】 結晶化を助長する触媒元素を用いて、550℃程度、4時間程度の加熱処理で結晶性珪素を得る方法において、触媒元素の導入量を精密に制御する。

【構成】 ガラス基板11上に形成された非晶質珪素膜12上に極薄の酸化膜13を形成し、ニッケル等の触媒元素を10～200ppm(要調整)添加した酢酸塩溶液等の水溶液14を滴下する。この状態で所定の時間保持し、スピナー15を用いてスピンドライを行なう。そして、550℃、4時間の加熱処理を行なうことにより、結晶性珪素膜を得る。上記構成において、溶液中の触媒元素の濃度を調整することで、完成した結晶性珪素膜における触媒元素の濃度を精密に制御することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非晶質珪素膜上に該珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含有させた溶液を塗布する工程と、前記非晶質珪素膜を加熱処理することによる結晶化させる工程と、を有する半導体作製方法。

【請求項 2】 非晶質珪素膜上に酸化膜を形成する工程と、前記酸化膜上に珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含有させた溶液を塗布する工程と、前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより結晶化させる工程と、を有する半導体作製方法。

【請求項 3】 非晶質珪素膜上に 100 Å 以下の酸化膜を形成する工程と、前記酸化膜上に珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含有させた溶液を塗布する工程と、前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより結晶化させる工程と、を有する半導体作製方法。

【請求項 4】 非晶質珪素膜上に該珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含有させた溶液を選択的に塗布する工程と、前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより前記選択的に溶液が塗布された領域から、前記溶液が塗布されなかった領域に向かって結晶成長を行なう工程と、を有する半導体作製方法。

【請求項 5】 請求項 1 または請求項 2 または請求項 3 または請求項 4 において、触媒元素として Ni を用いることを特徴とする半導体作製方法。

【請求項 6】 請求項 1 または請求項 2 または請求項 3 または請求項 4 において、触媒元素として、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、Pd、Sn、Pd、P、As、Sb から選ばれた一種または複数種類の元素を用いることを特徴とする半導体作製方法。

【請求項 7】 請求項 1 または請求項 2 または請求項 3 または請求項 4 において、触媒元素として、VIII 族、IIb 族、IVb 族、Vb 族元素から選ばれた一種または複数種類の元素を利用することを特徴とする半導体作製方法。

【請求項 8】 請求項 1 または請求項 2 または請求項 3 または請求項 4 において、溶液中の触媒元素の濃度を 50 ppm 以下とすることを特徴とする半導体作製方法。

【請求項 9】 請求項 1 または請求項 2 または請求項 3 または請求項 4 において、溶液中の触媒元素の濃度を 10 ppm 以下とすることを特徴とする半導体作製方法。

【請求項 10】 請求項 1 または請求項 2 または請求項 3 または請求項 4 において、溶液中の触媒元素の濃度を変

化することによって、結晶性珪素膜中に含まれる触媒元素の濃度を制御することを特徴とする半導体作製方法。

【請求項 11】 請求項 1 または請求項 2 または請求項 3 または請求項 4 において、触媒元素を含む溶液を塗布した後、所定の時間その状態を保持し、しかる後に不要な溶液を除去することを特徴とする半導体作製方法。

【請求項 12】 請求項 10 において、所定の時間を変化させることによって、結晶珪素膜中に含まれる触媒元素の濃度を制御することを特徴とする半導体作製方法。

【請求項 13】 非晶質珪素膜上に酸化膜を形成する工程と、前記酸化膜上に珪素膜の Ni を 10～200 ppm 以下含有させた酢酸塩溶液を滴下する工程と、該工程の後その状態を 0.5 分以上保持する工程と、スピナーを用いて不要な溶液を除去する工程と、前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより結晶化させる工程と、を有する半導体作製方法。

【請求項 14】 非晶質珪素膜上に直接あるいは間接に前記非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含む溶液を選択的に塗布する工程と、加熱処理を施すことにより、前記選択的に溶液が塗布された第 1 の領域を結晶成長させるとともに、該領域から前記選択的に溶液は塗布されなかった第 2 の領域へと結晶成長を行なう工程と、を有し、前記第 1 の領域の結晶珪素膜中における触媒元素の濃度に比較して、前記第 2 の結晶性珪素膜中における触媒元素の濃度が低いことを特徴とする半導体作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は結晶性を有する半導体の作製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 薄膜半導体を用いた薄膜トランジスタ（以下 TFT 等）が知られている。この TFT は、基板上に薄膜半導体を形成し、この薄膜半導体を用いて構成されるものである。この TFT は、各種集積回路に利用されているが、特にアクティブマトリックス型の液晶表示装置の各画素の設けられたスイッチング素子、周辺回路部分に形成されるドライバー素子として注目されている。

【0003】 TFT に利用される薄膜半導体としては、非晶質珪素膜を用いることが簡便であるが、その電気的特性が低いという問題がある。TFT の特性向上を得るためには、結晶性を有するシリコン薄膜を利用するばよい。結晶性を有するシリコン膜は、多結晶シリコン、ポリシリコン、微結晶シリコン等と称されている。この結晶性を有するシリコン膜を得るためには、まず非晶質珪素膜を形成し、しかる後に加熱によって結晶化さればよ

い。

【0004】しかしながら、加熱による結晶化は、加熱温度が600℃以上の温度で10時間以上の時間を掛けることが必要であり、基板としてガラス基板を用いることが困難であるという問題がある。例えばアクティブ型の液晶表示装置に用いられるコーニング7059ガラスはガラス歪点が593℃であり、基板の大面积化を考慮した場合、600℃以上の加熱には問題がある。

【0005】〔発明の背景〕本発明者らの研究によれば、非晶質珪素膜の表面にニッケルやパラジウム、さらには鉛等の元素を微量に堆積させ、しかる後に加熱することで、550℃、4時間程度の処理時間で結晶化を行なえることが判明している。

【0006】上記のような微量な元素（結晶化を助長する触媒元素）を導入するには、プラズマ処理や蒸着、さらにはイオン注入を利用すればよい。プラズマ処理とは、平行平板型のプラズマCVD装置において、電極として触媒元素を含んだ材料を用い、水素等の雰囲気中でプラズマを生じさせることによって非晶質珪素膜に触媒元素の添加を行なう方法である。

【0007】しかしながら、上記のような元素が半導体中に多量に存在していることは、これら半導体を用いた装置の信頼性や電気的安定性を阻害するものであり好ましいことではない。

【0008】即ち、上記のニッケル等の結晶化を助長する元素（触媒元素）は、非晶質珪素を結晶化させる際には必要であるが、結晶化した珪素中には極力含まれないようにすることが望ましい。この目的を達成するには、触媒元素として結晶性珪素中で不活性な傾向が強いものを選ぶと同時に、結晶化に必要な触媒元素の量を極力少なくし、最低限の量で結晶化を行なう必要がある。そしてそのためには、上記触媒元素の添加量を精密に制御して導入する必要がある。

【0009】また、ニッケルを触媒元素とした場合、非晶質珪素膜を成膜し、ニッケル添加をプラズマ処理法によって行ない結晶性珪素膜を作製し、その結晶化過程等を詳細に検討したところ以下の事項が判明した。

(1) プラズマ処理によってニッケルを非晶質珪素膜上に導入した場合、熱処理を行なう以前に既に、ニッケルは非晶質珪素膜中のかなりの深さの部分まで侵入している。

(2) 結晶の初期核発生は、ニッケルを導入した表面から発生している。

(3) 蒸着法でニッケルを非晶質珪素膜上に成膜した場合であっても、プラズマ処理を行なった場合と同様に結晶化が起こる。

【0010】上記事項から、プラズマ処理によって導入されたニッケルが全て効果的に機能していないということが結論される。そして、「必要なのは非晶質珪素膜の表面近傍に極微量のニッケルが導入されればよい」とい

うことが結論される。

【0011】非晶質珪素膜の表面近傍のみに極微量のニッケルを導入する方法、言い換えるならば、非晶質珪素膜の表面近傍のみ結晶化を助長する触媒元素を極微量導入する方法としては、蒸着法を挙げることができるが、蒸着法は制御性が悪く、触媒元素の導入量を厳密に制御することが困難であるという問題がある。

〔発明が解決しようとする課題〕本発明は、触媒元素を用いた600℃以下の熱処理による結晶性を有する薄膜珪素半導体の作製において、

(1) 触媒元素の量を制御して導入する。

(2) 生産性の高い方法とする。

といった要求を満たすことを目的とする。

【0012】

〔課題を解決するための手段〕本発明は、上記目的を満足するために以下の構成を用いることを主要な構成とする。

「触媒元素を含む溶液を非晶質珪素膜表面に塗布し、このことによって、触媒元素の導入を行なう」

【0013】上記構成は以下の基本的な有意性を有する。

(a) 溶液中における触媒元素濃度は、予め厳密に制御することが可能である。

(b) 溶液と非晶質珪素膜の表面とが接触していれば、触媒元素の非晶質珪素への導入量は、溶液中における触媒元素の濃度によって決まる。

(c) 非晶質珪素膜の表面に吸着する触媒元素が主に結晶化に寄与することとなるので、必要最小限度の濃度で触媒元素を導入できる。

【0014】非晶質珪素膜上に結晶化を助長する元素を含有させた溶液を塗布する方法としては、溶液として硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩の水溶液を用いる方法を挙げることができる。この場合、非晶質珪素膜に直接上記溶液を塗布すると、溶液が弾かれてしまうので、100Å以下の薄い酸化膜をまず形成し、その上に触媒元素を含有させた溶液を塗布することで、均一に溶液を塗布することができる。また、界面活性剤の如き材料を溶液中に添加する方法により濡れを改善する方法も有効である。

【0015】また、溶液としてオクチル酸塩やトルエン溶液を用いることで、非晶質珪素膜表面に直接塗布することができる。この場合にはレジスト塗布の際に使用されている密着剤の如き材料を予め塗布することは有効である。しかし塗布量が多過ぎる場合には逆に非晶質珪素中への触媒元素の添加を妨害してしまうために注意が必要である。

【0016】溶液に含ませる触媒元素の量は、その溶液の種類にも依存するが、概略の傾向としてはニッケル量として溶液に対して200ppm以下、好ましくは50ppm以下（重量換算）とすることが望ましい。これは、結晶化終了後における膜中のニッケル濃度や耐フッ

酸性に鑑みて決められる値である。

【0017】また、触媒元素を含んだ溶液を選択的に塗布することにより、結晶成長を選択的に行なうことができる。特にこの場合、溶液が塗布されなかった領域に向かって、溶液が塗布された領域から珪素膜の面に平行な方向に結晶成長を行なうことができる。この珪素膜の面に平行な方向に結晶成長が行なわれた領域を本明細書中においては横方向に結晶成長した領域ということとする。

【0018】またこの横方向に結晶成長が行なわれた領域は、触媒元素の濃度を低いことが確かめられている。半導体装置の活性層領域として、結晶性珪素膜を利用することは有用であるが、活性層領域中における不純物の濃度は一般に低い方が好ましい。従って、上記横方向に結晶成長が行なわれた領域を用いて半導体装置の活性層領域を形成することはデバイス作製上有用である。

【0019】本発明においては、触媒元素としてニッケルを用いた場合に最も顕著な効果を得ることができるが、その他利用できる触媒元素の種類としては、好ましくはNi、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、Pd、Sn、Pd、P、As、Sbを利用することができる。また、VIII族元素、IIb、IVb、Vb元素から選ばれた一種または複数種類の元素を利用することもできる。

【0020】

【実施例】【実施例1】

【0021】本実施例では、ガラス基板上の結晶性を有する珪素膜を形成する例を示す。まず図1を用いて、触媒元素（ここではニッケルを用いる）を導入するところまでを説明する。本実施例においては、基板としてコーニング7059ガラスを用いる。またその大きさは100mm×100mmとする。

【0022】まず、非晶質珪素膜をプラズマCVD法やLPCVD法によってアモルファス状のシリコン膜を100～1500Å形成する。ここでは、プラズマCVD法によって非晶質珪素膜12を1000Åの厚さに成膜する。（図1（A））

【0023】そして、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理を行い、その後酸化膜13を10～50Åに成膜する。汚れが無視できる場合には、この工程を省略しても良いことは言うまでもなく、酸化膜13の代わりに自然酸化膜をそのまま用いれば良い。なお、この酸化膜13は極薄のため正確な膜厚は不明であるが、20Å程度であると考えられる。ここでは酸素雰囲気中でのUV光の照射により酸化膜13を成膜する。成膜条件は、酸素雰囲気中においてUVを5分間照射することによって行なった。この酸化膜13の成膜方法としては、熱酸化法を用いるのでもよい。また過酸化水素による処理によるものでもよい。

【0024】この酸化膜13は、後のニッケルを含んだ

酢酸塩溶液を塗布する工程で、非晶質珪素膜の表面全体に酢酸塩溶液を行き渡らせるため、即ち濡れ性の改善の為のものである。例えば、非晶質珪素膜の表面に直接酢酸塩溶液を塗布した場合、非晶質珪素が酢酸塩溶液を弾いてしまうので、非晶質珪素膜の表面全体にニッケルを導入することができない。即ち、均一な結晶化を行うことができない。

【0025】つぎに、酢酸塩溶液中にニッケルを添加した酢酸塩溶液を作る。ニッケルの濃度は100ppmとする。そしてこの酢酸塩溶液を非晶質珪素膜12上の酸化膜13の表面に2ml滴下し、この状態を5分間保持する。そしてスピナーを用いてスピンドライ（2000rpm、60秒）を行う。（図1（C）、（D））

【0026】酢酸溶液中におけるニッケルの濃度は、10ppm以上であれば実用になる。また溶液としては、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩を用いることができる。また、有機系のオクチル酸塩やトルエン溶液を用いることもできる。この場合は、酸化膜13は不要であり、直接非晶質珪素膜上に触媒元素を導入することができる。

【0027】上記溶液の塗布の後、5分間その状態を保持させる。この保持させる時間によっても、最終的に珪素膜12中に含まれるニッケルの濃度を制御することができるが、最も大きな制御因子は溶液の濃度である。

【0028】そして、加熱炉において、酸素雰囲気中において550度、4時間の加熱処理を行う。この結果、基板11上に形成された結晶性を有する珪素薄膜12を得ることができる。

【0029】上記の加熱処理は450度以上の温度で行うことができるが、温度が低いと加熱時間を長くしなければならず、生産効率が低下する。また、550度以上とすると基板として用いるガラス基板の耐熱性の問題が表面化してしまう。

【0030】【実施例2】本実施例は、実施例1に示す作製方法において、1200Åの酸化珪素膜を選択的に設け、この酸化珪素膜をマスクとして選択的にニッケルを導入する例である。

【0031】図2に本実施例における作製工程の概略を示す。まず、ガラス基板（コーニング7059、10cm角）上にマスクとなる酸化珪素膜21を1000Å以上、ここでは1200Åの厚さに成膜する。この酸化珪素膜21の膜厚については、発明者等の実験によると500Åでも問題がないことを確認しており、膜質が緻密であれば更に薄くても良いと思われる。

【0032】そして通常のフォトリソパターニング工程によって、必要とするパターンに酸化珪素膜21をパターニングする。そして、酸素雰囲気中における紫外線の照射で薄い酸化珪素膜20を成膜する。この酸化珪素膜20の作製は、酸素雰囲気中でUV光を5分間照射することによって行なわれる。なおこの酸化珪素膜20の厚さは20～50Å程度と考えられる（図2（B））。尚、

この濡れ性を改善するための酸化珪素膜については、溶液とパターンのサイズが合致した場合には、マスクの酸化珪素膜の親水性のみによっても丁度よく添加される場合がある。しかしながらこの様な例は特殊であり、一般的には酸化珪素膜20を使用したほうが安全である。

【0033】この状態において、実施例1と同様に100ppmのニッケルを含有した酢酸塩溶液を5ml滴下(10cm角基板の場合)する。またこの際、スピナーで50rpmで10秒のスピコートを行い、基板表面全体に均一な水膜を形成させる。さらにこの状態で、5分間保持した後スピナーを用いて2000rpm、60秒のスピンドライを行う。なおこの保持は、スピナー上において0~100rpmの回転をさせながら行なってもよい。(図2(C))

【0034】そして550度(窒素雰囲気)、4時間の加熱処理を施すことにより、非晶質珪素膜12の結晶化を行う。この際、ニッケルが導入された部分22の領域から23で示されるように、ニッケルが導入されなかった領域へと横方向に結晶成長が行われる。

【0035】この23で示される横方向への結晶成長の距離( $\mu\text{m}$ )と、酢酸塩溶液中に含有されるニッケル濃度(ppm)との関係を図3に示す。なお、図3に示されるデータにおいては、ニッケルを含有する酢酸塩を塗布した後の保持時間を5分間とした。

【0036】図3を見れば分かるように、ニッケル濃度を100ppm以上とすることによって、25 $\mu\text{m}$ 以上の成長距離を得ることができる。

【0037】また、酢酸溶液中に含まれるニッケルの濃度が10ppmであっても、10 $\mu\text{m}$ 程度の横方向成長を得られることが予想される。

【0038】図3に示すのは、ニッケルを含有する酢酸塩を塗布した後の保持時間を5分間とした場合であるが、この保持時間によっても横成長距離は変化する。

【0039】例えば、ニッケル濃度が100ppmの場合において、保持時間を1分以下とした場合には、保持時間が長い程、横方向への結晶成長を長くすることができる。しかし、保持時間を1分以上とした場合には、僅かずつ成長距離が長くなるだけで、顕著な違いを得ることができない。

【0040】また、ニッケル濃度を50ppmとした場合においては、保持時間が5分までは、その時間が横方向への結晶成長距離に比例するが、5分以上では飽和する傾向が見られる。

【0041】なお以上の条件において保持時間をさらに長くすると僅かずつであるが、さらに横方向への結晶成長距離を大きくすることができる。尚、これらの保持時間は温度が変化するとその平衡に到達する時間が大きく変わるため、温度を管理する必要があることを付加しておく。また、熱処理時間の温度を高くする、あるいは熱処理時間を長くすることによっても全体として横方向へ

の結晶成長を大きくすることができる。

【0042】図4と図5は、ニッケルを100ppm含有した酢酸塩溶液を用いてニッケルを導入し、550℃、4時間の熱処理において、結晶化を行った場合の結晶化後における珪素膜中のニッケル濃度をSIMS(2次イオン質量分析)によって調べたデータである。

【0043】図4は、図2の22の領域、即ちニッケルが直接導入された領域におけるニッケルの濃度を示す。また図5は、図2の23で示されるように22の領域から横方向に結晶成長した領域におけるニッケルの濃度である。

【0044】図4と図5を見れば分かるように、横方向成長した領域のニッケル濃度は、直接ニッケルを導入した領域に比較してその濃度が約1桁小さいことが分かる。

【0045】また、直接ニッケルを導入した領域であっても、酢酸塩溶液中におけるニッケルの濃度を10ppmとすれば、結晶化させた珪素膜中におけるニッケル濃度を $1.0 \times 10^{-18} \text{cm}^{-3}$ レベルに抑えられることが分かる。

【0046】そしてこのことから、酢酸溶液中におけるニッケル濃度を10ppmとし、加熱処理温度を550℃以上、加熱処理時間を4時間以上とした場合における結晶性珪素膜の横成長領域のニッケル濃度は $1.0 \times 10^{-17} \text{cm}^{-3}$ レベル以下に抑えられることが結論される。

【0047】本実施例で示したような方法によって形成された結晶珪素膜は、耐フッ酸性が良好であるという特徴がある。本発明者らによる知見によれば、ニッケルをプラズマ処理で導入し、結晶化させた結晶性珪素膜は、耐フッ酸性が低い。

【0048】例えば、結晶性珪素膜上にゲイト絶縁膜や層間絶縁膜として機能する酸化珪素膜を形成し、しかる後に電極の形成のために穴開け工程を経て、電極を形成をする作業が必要とされる場合がある。このような場合、酸化珪素膜をバッファフッ酸によって除去する工程が普通採用される。しかしながら、結晶性珪素膜の耐フッ酸性が低い場合、酸化珪素膜のみを取り除くことは困難であり、結晶性珪素膜をもエッチングしてしまうという問題がある。

【0049】しかしながら、結晶性珪素膜が耐フッ酸性を有している場合、酸化珪素膜と結晶性珪素膜のエンタングレートの違い(選択比)を大きくとることができるので、酸化珪素膜のみを選択的に除去でき、作製工程上極めて有意なものとなる。

【0050】〔実施例3〕本実施例は、本発明の方法を利用して作製した結晶性珪素膜を用いて、アクティブマトリックス型の液晶表示装置の各画素部分に設けられるTFEを作製する例を示す。なお、TFEの応用範囲としては、液晶表示装置のみではなく、一般に言われる薄膜集積回路に利用できることはいうまでもない。

【0051】図6に本実施例の作製工程の概要を示す。



まずガラス基板上に下地の酸化珪素膜（図示せず）を2000Åの厚さに成膜する。この酸化珪素膜は、ガラス基板からの不純物の拡散を防ぐために設けられる。

【0052】そして、非晶質珪素膜を実施例1と同様な方法で1000Åの厚さに成膜する。そして、自然酸化膜を取り除くためのフッ酸処理の後、薄い酸化膜20を20Å程度の厚さに酸素雰囲気でのUV光の照射によって成膜する。

【0053】そして10ppmのニッケルを含有した酢酸塩溶液を塗布し、5分間保持し、スピナーを用いてスピンドライを行う。その後バッファフッ酸によって酸化珪素膜20と21を取り除き、550度、4時間の加熱によって、珪素膜100を結晶化させる。（ここまでは実施例1に示した作製方法と同じ）

【0054】次に、結晶化した珪素膜をパターニングして、島状の領域104を形成する。この島状の領域104はTFTの活性層を構成する。そして、厚さ200～1500Å、ここでは1000Åの酸化珪素105を形成する。この酸化珪素膜はゲート絶縁膜としても機能する。（図6（A））

【0055】上記酸化珪素膜105の作製には注意が必要である。ここでは、TEOSを原料とし、酸素とともに基板温度150～600℃、好ましくは300～450℃で、RFプラズマCVD法で分解・堆積した。TEOSと酸素の圧力比は1:1～1:3、また、圧力は0.05～0.5torr、RFパワーは100～250Wとした。あるいはTEOSを原料としてオゾンガスとともに減圧CVD法もしくは常圧CVD法によって、基板温度を350～600℃、好ましくは400～550℃として形成した。成膜後、酸素もしくはオゾンの雰囲気400～600℃で30～60分アニールした。

【0056】この状態でKrFエキシマーレーザー（波長248nm、パルス幅20nsec）あるいはそれと同等な強光を照射することで、シリコン領域104の結晶化を助長させてもよい。特に、赤外光を用いたRTA（ラピッドサーマルアニール）は、ガラス基板を加熱せずに、珪素のみを選択的に加熱することができ、しかも珪素と酸化珪素膜との界面における界面準位を減少させることができるので、絶縁ゲート型電界効果半導体装置の作製においては有用である。

【0057】その後、厚さ2000Å～1μmのアルミニウム膜を電子ビーム蒸着法によって形成して、これをパターニングし、ゲート電極106を形成する。アルミニウムにはスカンジウム（Sc）を0.15～0.2重量%ドーピングしておいてもよい。次に基板をpH≒7、1～3%の酒石酸のエチレングリコール溶液に浸し、白金を陰極、このアルミニウムのゲート電極を陽極として、陽極酸化を行う。陽極酸化は、最初一定電流で220Vまで電圧を上げ、その状態で1時間保持して終了させる。本実施例では定電流状態では、電圧の上昇速

度は2～5V/分が適当である。このようにして、厚さ1500～3500Å、例えば、2000Åの陽極酸化物109を形成する。（図6（B））

【0058】その後、イオンドーピング法（プラズマドーピング法ともいう）によって、各TFTの島状シリコン膜中に、ゲート電極部をマスクとして自己整合的に不純物（燐）を注入した。ドーピングガスとしてはフォスフィン（PH<sub>3</sub>）を用いた。ドーズ量は、1～4×10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>とする。

【0059】さらに、図6（C）に示すようにKrFエキシマーレーザー（波長248nm、パルス幅20nsec）を照射して、上記不純物領域の導入によって結晶性の劣化した部分の結晶性を改善させる。レーザーのエネルギー密度は150～400mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは200～250mJ/cm<sup>2</sup>である。こうして、N型不純物（燐）領域108、109を形成する。これらの領域のシート抵抗は200～800Ω/□であった。

【0060】この工程において、レーザーを用いるかわりに、フラッシュランプを使用して短時間に1000～1200℃（シリコンモニターの温度）まで上昇させ、試料を加熱する、いわゆるRTA（ラピッド・サーマル・アニール）（RTP、ラビット・サーマル・プロセスともいう）を用いてもよい。

【0061】その後、全面に層間絶縁物110として、TEOSを原料として、これと酸素とのプラズマCVD法、もしくはオゾンとの減圧CVD法あるいは常圧CVD法によって酸化珪素膜を厚さ3000Å形成する。基板温度は250～450℃、例えば、350℃とする。成膜後、表面の平坦性を得るため、この酸化珪素膜を機械的に研磨する。さらに、スパッタ法によってITO被膜を堆積し、これをパターニングして画素電極111とする。（図6（D））

【0062】そして、層間絶縁物110をエッチングして、図1（E）に示すようにTFTのソース、ドレインにコンタクトホールを形成し、クロムもしくは窒化チタンの配線112、113を形成し、配線113は画素電極111に接続させる。

【0063】プラズマ処理を用いてニッケルを導入した結晶性珪素膜は、酸化珪素膜に比較してバッファフッ酸に対する選択性が低いので、上記コンタクトホールの形成工程において、エッチングされてしまうことが多かった。

【0064】しかし、本実施例のように10ppmの低濃度で水溶液を用いてニッケルを導入した場合には、耐フッ酸性が高いので、上記コンタクトホールの形成が安定して再現性よく行なうことができる。

【0065】最後に、水素中で300～400℃で0.1～2時間アニールして、シリコンの水素化を完了する。このようにして、TFTが完成する。そして、同時に作製した多数のTFTをマトリクス状に配列せしめて

アクティブマトリクス型液晶表示装置として完成する。

【0066】本実施例の構成を採用した場合、活性層中に存在するニッケルの濃度は、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度あるいはそれ以下であると考えられる。

【0067】本実施例においては、ニッケルを導入した部分を結晶化させた例を示したが、実施例2に示すようにニッケルを選択的に導入し、その部分から横方向（基板に平行な方向）に結晶成長した領域を用いて電子デバイスを形成してもよい。この場合、デバイスの活性層領域におけるニッケル濃度をさらに低くすることができ、デバイスの電気的安定性や信頼性の上から極めて好ましい構成とすることができる。

【0068】

【効果】ニッケルの導入方法として、溶液を用いることによって、ニッケルの濃度を精密に制御して添加できるようになり、結晶性珪素膜を用いた信頼性の高い電子デバイスを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例の工程を示す

【図2】 実施例の工程を示す。

【図3】 溶液中のニッケル濃度と横方向への結晶成長距離との関係を示す。

【図4】 ニッケルが導入された領域のニッケル濃度を

示す。

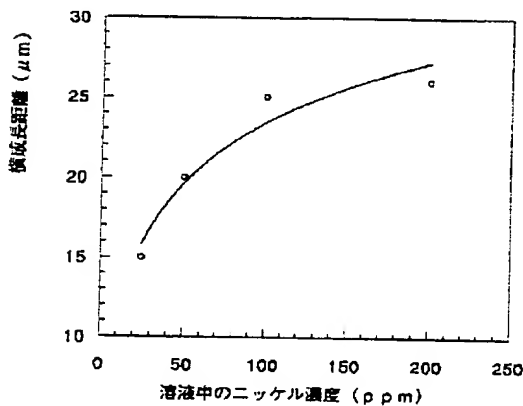
【図5】 ニッケルが導入された領域から横方向に結晶した領域におけるニッケル濃度を示す。

【図6】 実施例の作製工程を示す。

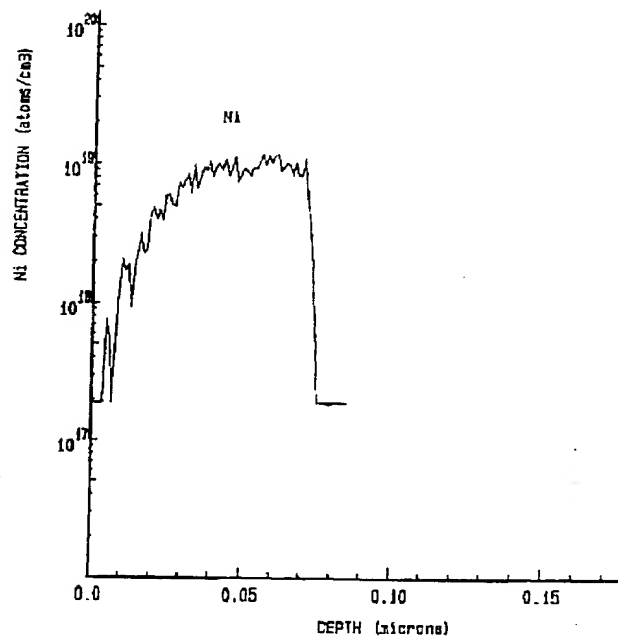
【符号の説明】

- 11・・・ガラス基板
- 12・・・非晶質珪素膜
- 13・・・酸化珪素膜
- 14・・・ニッケルを含有した酢酸溶液膜
- 15・・・ズビナー
- 21・・・マスク用酸化珪素膜
- 20・・・酸化珪素膜
- 11・・・ガラス基板
- 104・・・活性層
- 105・・・酸化珪素膜
- 106・・・ゲイト電極
- 109・・・酸化物層
- 108・・・ソース/ドレイン領域
- 109・・・ドレイン/ソース領域
- 110・・・層間絶縁膜（酸化珪素膜）
- 111・・・画素電極（ITO）
- 112・・・電極
- 113・・・電極

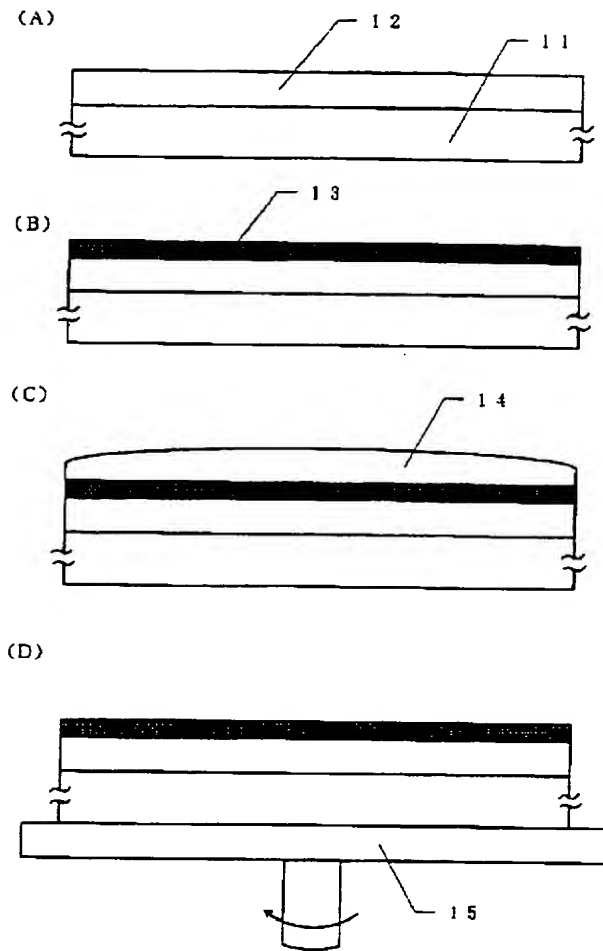
【図3】



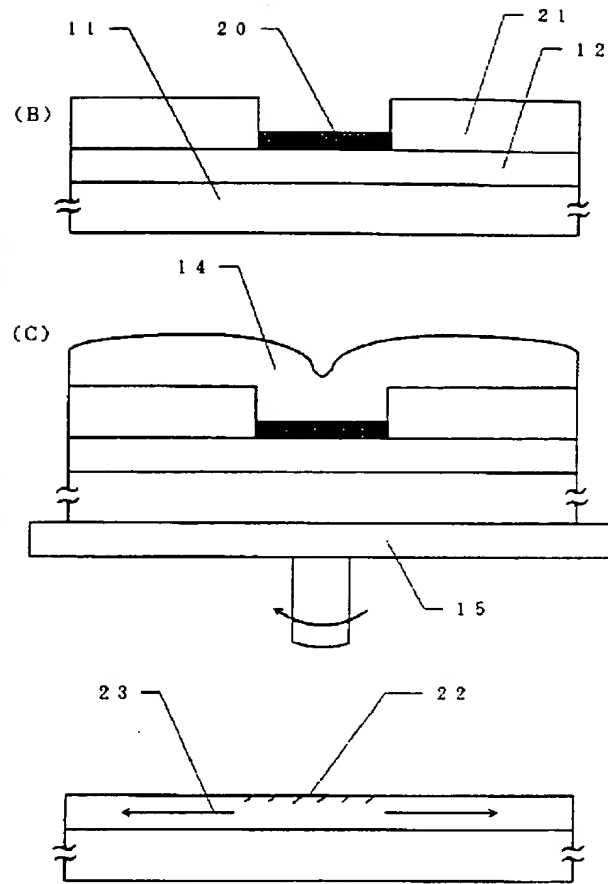
【図4】



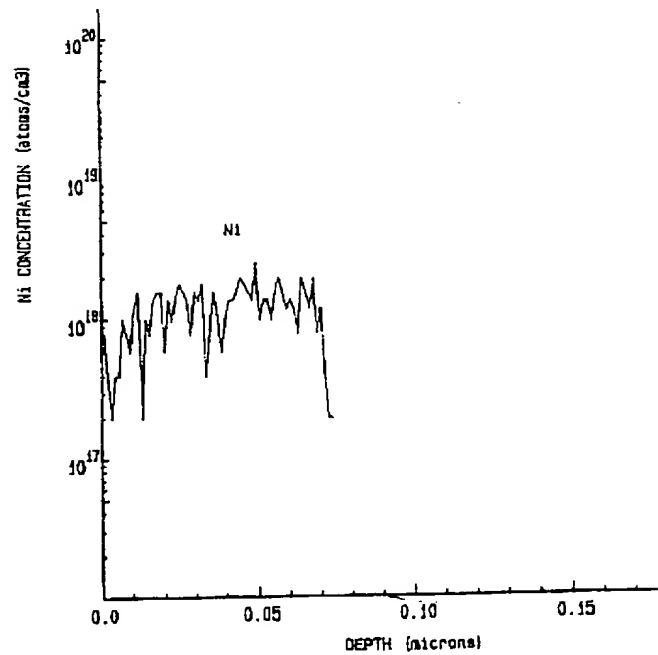
【図1】



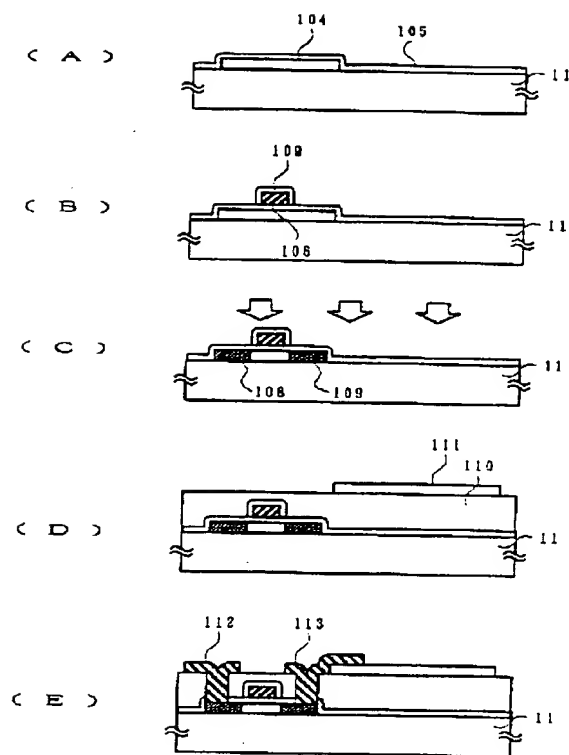
【図2】



【図3】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H01L 21/336

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

DIALOG(R)File 347:JAPI0

(c) 2000 JPO & JAPI0. All rts. reserv.

05122659    \*\*Image available\*\*

SEALING METHOD OF ORGANIC EL ELEMENT, AND ORGANIC EL ELEMENT

PUB. NO. :     08-078159 [JP 8078159 A]

PUBLISHED:    March 22, 1996 (19960322)

INVENTOR(s):  FUJITA MASATO

              FUKUOKA KENICHI

APPLICANT(s): IDEMITSU KOSAN CO LTD [330172] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO. :    06-214718 [JP 94214718]

FILED:         September 08, 1994 (19940908)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To strongly suppress the growth of a dark spot by sealing the outer circumference of an organic EL element with an inert liquid metal having a dissolved oxygen concentration less than 1ppm and, preferably, a contained moisture less than 10ppm.

CONSTITUTION: An organic EL element 10 is preferably covered with a housing member 18 consisting of an electric insulating material such as glass, and the element 10 is housed in the recessed part of the housing member 18. The base 11 of the element 10 is stuck to the housing member 18 by an adhesive 17. An inert liquid 20 is filled and sealed in the space among the base 11, the element 10 and the housing member 18 through an injection port on the bottom part. As the liquid 20, a one having a dissolved oxygen concentration less than 1ppm is used, and a liquefied carbon fluoride having a contained moisture less than 10ppm and a vapor pressure at 25 deg.C, less than 10(sup -2)Torr is preferably used. As the liquid 20, in general, a commercially available product is treated by means of ordinary temperature vacuum deaeration, freezing vacuum deaeration, or inert gas substitution, and used.

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010674935    \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 96-171889/199617

Organic electroluminescent element sealing method - providing inert liquid layer containing dissolved oxygen at concn. of below 1 ppm on element outer periphery to suppress growth of dark spots in organic EL element NoAbstract

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO LTD (IDEK )

Inventor: FUJITA M; FUKUOKA K

Number of Countries: 019    Number of Patents: 006

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Main IPC    | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|-------------|----------|
| WO 9608122 | A1   | 19960314 | WO 95JP1764 | A    | 19950905 | H05B-033/04 | 199617 B |
| JP 8078159 | A    | 19960322 | JP 94214718 | A    | 19940908 | H05B-033/04 | 199622   |
| JP 9035868 | A    | 19970207 | JP 95185968 | A    | 19950721 | H05B-033/04 | 199716   |
| EP 781075  | A1   | 19970625 | EP 95930701 | A    | 19950905 | H05B-033/04 | 199730   |
|            |      |          | WO 95JP1764 | A    | 19950905 |             |          |
| EP 781075  | A4   | 19971119 | EP 95930701 | A    | 19950905 | H05B-033/04 | 199840   |
| US 5962962 | A    | 19991005 | WO 95JP1764 | A    | 19950905 | H05B-033/04 | 199948   |
|            |      |          | US 97793932 | A    | 19970305 |             |          |

Priority Applications (No Type Date): JP 95185968 A 19950721; JP 94214718 A 19940908

Cited Patents: 05 8996100; 05 12908000; -Citns.

Patent Details:

| Patent | Kind | Lan | Pg | Filing Notes | Application | Patent |
|--------|------|-----|----|--------------|-------------|--------|
|--------|------|-----|----|--------------|-------------|--------|

|            |    |   |    |  |  |  |
|------------|----|---|----|--|--|--|
| WO 9608122 | A1 | J | 42 |  |  |  |
|------------|----|---|----|--|--|--|

Designated States (National): US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

|            |   |  |    |  |  |  |
|------------|---|--|----|--|--|--|
| JP 8078159 | A |  | 10 |  |  |  |
|------------|---|--|----|--|--|--|

|            |   |  |    |  |  |  |
|------------|---|--|----|--|--|--|
| JP 9035868 | A |  | 12 |  |  |  |
|------------|---|--|----|--|--|--|

|           |    |   |    |          |  |            |
|-----------|----|---|----|----------|--|------------|
| EP 781075 | A1 | E | 21 | Based on |  | WO 9608122 |
|-----------|----|---|----|----------|--|------------|

Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL SE

|            |   |  |  |          |  |            |
|------------|---|--|--|----------|--|------------|
| US 5962962 | A |  |  | Based on |  | WO 9608122 |
|------------|---|--|--|----------|--|------------|

Derwent Class: U14

International Patent Class (Main): H05B-033/04

International Patent Class (Additional): H05B-033/10

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-78159

(43) 公開日 平成8年(1996)3月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 5 B 33/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-214718

(22) 出願日 平成6年(1994)9月8日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 藤田 正登

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 福岡 賢一

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

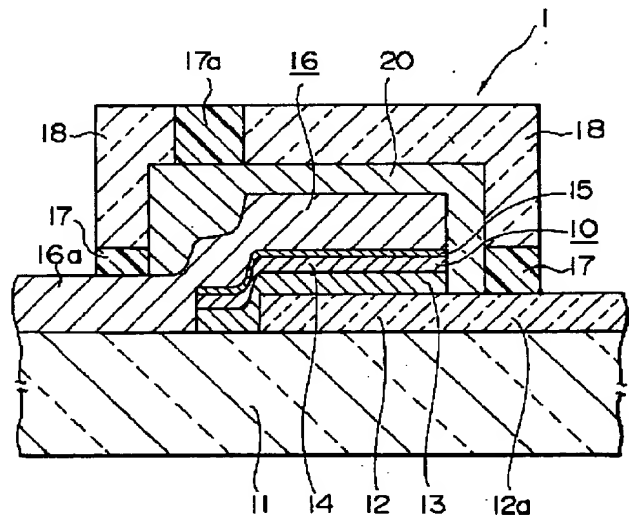
(74) 代理人 弁理士 中村 静男 (外2名)

(54) 【発明の名称】 有機EL素子の封止方法および有機EL素子

(57) 【要約】

【目的】 有機EL素子におけるダークスポットの成長を強く抑制することができる有機EL素子の封止方法およびダークスポットの成長が起こりにくい有機EL素子を提供する。

【構成】 本発明の有機EL素子の封止方法は、陽極と陰極とが少なくとも発光層を介して積層されてる有機EL素子の外周に、溶存酸素濃度が1ppm以下の不活性液体層を設けることを特徴とするものである。また、本発明の有機EL素子は、上記の本発明の方法により封止されていることを特徴とするものである。





**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 陽極と陰極とが少なくとも発光層を介して積層されてる有機EL素子の外周に、溶存酸素濃度が1ppm以下の不活性液体層を設けることを特徴とする有機EL素子の封止方法。

**【請求項2】** 不活性液体に含まれている水分が10ppm以下である、請求項1に記載の方法。

**【請求項3】** 不活性液体が、25℃における蒸気圧が $10^{-2}$ Torr以下の液状フッ素化炭素である、請求項1または請求項2に記載の方法。

**【請求項4】** 基板上に形成されている有機EL素子の外側に、前記有機EL素子との間に空隙を形成しつつ前記基板と共同して前記有機EL素子を覆うハウジング材を設け、前記基板と前記ハウジング材とによって形成された空間内に不活性液体を充填することにより不活性液体層を形成する、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項5】** 請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の方法により封止されていることを特徴とする有機EL素子。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略記する）の封止方法と、封止された有機EL素子に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** EL素子は自己発光のため視認性が高く、また、完全固体素子であるため耐衝撃性に優れている。このような特徴を有していることから、現在では、発光材料として無機化合物を用いた種々の無機EL素子や、発光材料として有機化合物（以下、この化合物を有機発光材料という）を用いた種々の有機EL素子が提案されており、かつ実用化が試みられている。なかでも有機EL素子は、無機EL素子に比べて印加電圧を大幅に低下させることができるため、より高性能の有機EL素子を得るための開発が活発に進められている。

**【0003】** 有機EL素子の基本構成は陽極、発光層、陰極が順次積層された構成であり、この有機EL素子は多くの場合、基板上に形成される。このとき、陽極と陰極の位置は逆転することもある。また、性能を向上させるために、陽極と発光層の間に正孔輸送層を設けたり、陰極と発光層との間に電子注入層を設けたり、陰極と発光層の間または電子注入層と発光層との間に接着層を設けたりする場合がある。発光層は、通常、1種または複数種の有機発光材料により形成するが、有機発光材料と正孔輸送材料および／または電子注入材料との混合物により形成する場合もある。

**【0004】** また、有機EL素子を構成する1対の電極（陽極および陰極）のうち、光取出し面側に位置する電極は、光の取出し効率を向上させるため、また、面発光

素子としての構成上、透明ないし半透明の薄膜からなる。一方、光取出し面とは反対の側に位置する電極（以下、対向電極という）は、特定の金属薄膜（金属、合金、混合金属等の薄膜）からなる。

**【0005】** 上記の構成を有する有機EL素子は電流駆動型の発光素子であり、発光させるためには陽極と陰極との間に高電流を流さなければならない。その結果、発光時において素子が発熱し、素子の周囲に酸素や水分があった場合にはこれらの酸素や水分による素子構成材料の酸化が促進されて素子が劣化する。酸化や水による素子の劣化の代表的なものはダークスポットの発生およびその成長である。ダークスポットとは発光欠陥点のことである。そして、有機EL素子の駆動に伴って当該素子の構成材料の酸化が進むと、既存のダークスポットの成長が起こり、ついには発光面全体にダークスポットが広がる。

**【0006】** 上記の劣化を抑えるため、従来より種々の方法が提案されている。例えば特開平5-41281号公報には、劣化原因の一つである水分を取り除く方法として、液状フッ素化炭素に合成ゼオライト等の脱水剤を含有させてなる不活性液状化合物中に有機EL素子を保持する方法が開示されている。また、特開平5-114486号公報には、陽極と陰極の少なくとも一方の上にフルオロカーボン油を封入した放熱層を設け、素子駆動の際に発生する熱を前記の放熱層より放熱することで素子の発光寿命を長くする方法が開示されている。

**【0007】**

**【発明が解決しようとする課題】** しかしながら、上述した従来の方法によっても、ダークスポットの生成や成長を十分に抑えることは困難であった。その理由は次のように推察される。すなわち、そもそも脱水剤は水の捕獲、放出を常に行いながら平衡状態を保っているため、液状フッ素化炭素に脱水剤を含有させたとしても水分を十分に除去することはできない。また、ダークスポットの生成や成長の原因は水のみでなく、液状フッ素化炭素中に溶存している酸素の方がむしろ大きく影響していることを本願発明者らは見いだした。液状フッ素化炭素は非常に良く気体を溶解し、例えばパーフルオロアミン（住友スリーエム社製のフロリナートFC-70（商品名））は100ml中に最大22mlもの空気を溶解する（溶存酸素濃度63ppm）。

**【0008】** 本発明の目的は、有機EL素子におけるダークスポットの成長を強く抑制することができる有機EL素子の封止方法およびダークスポットの成長が起こりにくい有機EL素子を提供することにある。

**【0009】**

**【課題を解決するための手段】** 上記の目的を達成する本発明の有機EL素子の封止方法は、陽極と陰極とが少なくとも発光層を介して積層されてる有機EL素子の外周に、溶存酸素濃度が1ppm以下の不活性液体層を設け

ることを特徴とするものである。

【0010】また、上記の目的を達成する本発明の有機EL素子は、上述した本発明の方法により封止されていることを特徴とするものである。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の有機EL素子の封止方法について説明すると、この方法では上述のように有機EL素子の外周に溶存酸素濃度が1ppm以下の不活性液体層を設ける。ここで、前記の不活性液体の溶存酸素濃度を1ppm以下に限定する理由は、溶存酸素濃度が1ppmを超える不活性液体を用いたのではダークスポットの成長を強く抑制することが困難であるからである。溶存酸素濃度は低ければ低いほど好ましいが、実用上は0.01~1ppmの範囲が好ましく、特に0.1ppm以下が好ましい。

【0012】また、本発明の方法で言う不活性液体とは、化学的、物理的に安定な液体のことであり、例えば他物質と接触しても化学反応や溶解を起こさない等の安定性を持つ液体を意味する。このような不活性液体の具体例としてはパーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロポリエーテル等の液状フッ素化炭素等が挙げられる。液状フッ素化炭素は、(1)電気絶縁性に優れている(例えば後掲の表1に示すデムナムS-20の絶縁破壊電圧は試料厚が2.5mmの場合72kVである)、(2)水にも油にも溶解しない性質があることから有機EL素子を構成している層を溶解することが実質的にない、(3)金属やガラス表面に対する濡れ性が低いため、有機EL素子が基板上に設けられている場合でも基板面とその直上の電極(有機EL素子を構成しているもの)との隙間に入り込んで電極の剥離を起こすことが実質的にない、等の利点を有していることから、特に好適な不活性液体である。

【0013】上述した不活性液体は市販されているが、本発明の方法で使用する不活性液体の溶存酸素濃度は前述のように1ppm以下に限定され、市販品の溶存酸素濃度は1ppmより遥かに高いので、そのままでは本発明の方法に使用することができない。そこで、常温真空脱気法、凍結真空脱気法、不活性ガス置換法等の方法により溶存酸素濃度を1ppm以下に減じてから本発明の方法に供する。どのような方法によって溶存酸素濃度を減じるかは、使用する不活性液体の種類に応じて適宜選択される。

【0014】例えば、パーフルオロアルカンやパーフルオロアミンでは25℃における蒸気圧が $10^{-2}$ Torrを超えるものが多いが、25℃における蒸気圧が $10^{-2}$ Torrを超えるものについて常温真空脱気を行おうとしてもその蒸気圧以下にまで真空度を上げることができず、また、常温下でその蒸発が容易に進行することから、常温真空脱気法により溶存酸素濃度を減じることは極めて困難である。したがって、25℃における蒸気圧が $10^{-2}$ Torrを超えるものについては凍結真空脱気法や不活性ガ

ス置換法により溶存酸素濃度を減じることが好ましい。

【0015】凍結真空脱気法により溶存酸素濃度を減じる場合には、例えば、液体窒素等を用いて脱気対象物(溶存酸素濃度を減じようとする不活性液体)を凍結させる工程と、凍結状態にある脱気対象物を $10^{-2}$ Torr以下で真空引きする工程と、凍結状態にある脱気対象物を融解させる工程とからなる一連の操作を、脱気対象物中の溶存酸素濃度が1ppm以下になるまで所望回数行う。脱気対象物が住友スリーエム社製のフロリナートFC-72、フロリナートFC-84、フロリナートFC-77、フロリナートFC-75(いずれも商品名であり、これらは全てパーフルオロアルカンの1種である)や同社のフロリナートFC-40、フロリナートFC-43、フロリナートFC-70(いずれも商品名であり、これらは全てパーフルオロアミンの1種である)である場合には、上記の操作を概ね5回以上繰り返すことにより目的物が得られる。また、不活性ガス置換法により溶存酸素濃度を減じる場合には、例えば、脱気対象物50ccに対して0.1~1リットル/分の不活性ガス(アルゴンガス、窒素ガス、ヘリウムガス、ネオンガス等)を供給して、脱気対象物中の溶存酸素濃度が1ppm以下になるまで概ね4~8時間バブリングすることにより目的物を得ることができる。これら2つの方法の中では、比較的短時間の操作で溶存酸素濃度を減じることができるという点から、凍結真空脱気法が好ましい。

【0016】一方、パーフルオロポリエーテルでは25℃における蒸気圧が $10^{-2}$ Torr以下のものが多く、25℃における蒸気圧が $10^{-2}$ Torr以下のものについては常温下での蒸気圧が低いことと常温下での蒸発量が少ないことから、真空凍結脱気法や不活性ガス置換法以外に常温真空脱気法によっても溶存酸素濃度を減じることができる。

【0017】25℃における蒸気圧が $10^{-2}$ Torr以下である不活性液体の溶存酸素濃度を常温真空脱気法により減じる場合には、例えば、160℃以下に保持した脱気対象物を当該脱気対象物中の溶存酸素濃度が1ppm以下になるまで $10^{-2}$ Torr以下で真空引きする。脱気対象物の動粘度が脱気操作時に65cSt以下であれば比較的容易に溶存酸素を脱気することができる。脱気操作時の脱気対象物の動粘度が高いと、酸素や水分が分子間に強固にかみ込んでいたために十分な脱気が困難になるので、加熱する等して脱気対象物の動粘度を低下させることが好ましいが、この場合には脱気操作が煩雑になる。また、脱気時には必要に応じて脱気対象物の攪拌および/または脱気対象物中への沸石の投入を行ってもよい。沸石を使用する場合、この沸石としては素焼き、ガラス、ポリテトラフルオロカーボン(テフロン)等、多孔質な材料からなるものを使用することが好ましい。常温真空脱気法により目的物を得る場合、脱気対象物の動粘度が脱気操作時に65cSt以下であれば、脱気操作に

要する時間は概ね0.1～2時間である。

【0018】また、25℃における蒸気圧が $10^{-2}$ Torr以下である不活性液体中の溶存酸素濃度を凍結真空脱気法や不活性ガス置換法により減じる場合には、25℃における蒸気圧が $10^{-2}$ Torrを超えるものに対する操作と同様の操作を行う。25℃における蒸気圧が $10^{-2}$ Torr以下である不活性液体については、上述した3つの方法の中でも短時間の操作で溶存酸素濃度を減じることがで

き、かつ脱気操作が簡単であるという点から、常温真空脱気法により溶存酸素濃度を減じることが好ましい。

【0019】常温真空脱気法により溶存酸素濃度が1ppm以下のものが容易に得られる不活性液体の具体例としては、表1に示す各種パーフルオロポリエーテルが挙げられる。

【表1】

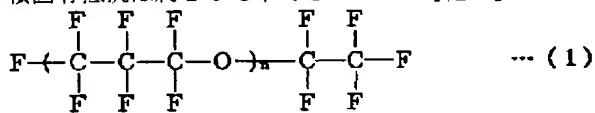
表 1

| 商 品 名       | 製 造 会 社    | 25℃における<br>蒸気圧 (Torr) | 25℃における<br>動粘度 (cSt) |
|-------------|------------|-----------------------|----------------------|
| デムナム S-20   | ダイキン工業(株)  | $10^{-5}$             | 53                   |
| フォンブリン Z03  | モンテカチーニ(株) | $10^{-4}$             | 30                   |
| 同 M03       | 同          | —                     | 30                   |
| 同 Y04       | 同          | —                     | 38                   |
| 同 Y06       | 同          | —                     | 60                   |
| 同 YLVAC06/6 | 同          | $10^{-5}$             | 62                   |
| 同 Z DEAL    | 同          | $10^{-4}$             | 20                   |
| 同 Z DIAC    | 同          | $10^{-5}$             | 60                   |
| ガルデン HT250  | 同          | $10^{-2}$             | 10                   |
| 同 HT270     | 同          | $10^{-2}$             | 20                   |

【0020】なお、上記の表1中のデムナムS-20は平均分子量が2700であり、絶縁破壊電圧は2.5mm厚の試料で72kV、体積固有抵抗は約20℃下で1

$10^{13}\Omega\text{cm}$ である。そして、その構造式は下式(1)で表される。

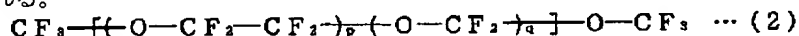
【化1】



$n=10\sim 20$ , 平均分子量2700

【0021】また、表1中のフォンブリンZ03の構造式は下式(2)で表される。

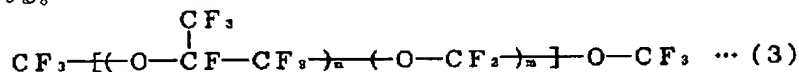
【化2】



平均分子量4000

【0022】そして、表1中のガルデンH250の構造式は下式(3)で表される。

【化3】



平均分子量1320

【0023】本発明の方法では、溶存酸素濃度が1ppm以下である上述の不活性液体の層を有機Eし素子の外周に設けるわけであるが、前記の不活性液体は溶存酸素濃度を1ppm以下にしたものであるとともに、水分量を10ppm以下にしたものであることが特に好ましい。不活性液体中の溶存酸素濃度を常温真空脱気法により1ppm以下にする場合には、この方法により溶存酸

素濃度を1ppm以下にすると同時に、または脱気操作を更に数回繰り返すことにより、溶存酸素濃度が1ppm以下であるとともに水分量が10ppm以下である不活性液体を得ることができる。また、不活性液体中の溶存酸素濃度を不活性ガス置換法により1ppm以下にする場合には、この方法により溶存酸素濃度を1ppm以下にすると同時に、またはバブリング時間を若干長めに

すことにより、溶存酸素濃度1ppm以下、水分量10ppm以下の目的物が得られる。そして、不活性液体中の溶存酸素濃度を凍結真空脱気法により1ppm以下にする場合には、この方法により溶存酸素濃度を1ppm以下にする前、または1ppm以下にした後に、不活性液体を真空中で蒸留して初留、本留、後留に分け、初留と後留を除くことにより、溶存酸素濃度1ppm以下、水分量10ppm以下の目的物が得られる。溶存酸素濃度が1ppm以下であるとともに水分量が10ppm以下である不活性液体を用いることにより、ダークスポットの成長を更に強く抑制することが可能になる。

【0024】上述した不活性液体の層を有機EL素子の外周に設けるにあたっては、容器に充填された不活性液体中に有機EL素子全体を浸漬することにより前記の有機EL素子の外周に不活性液体層を設けてもよいが、有機EL素子が基板上に形成されている場合には次のようにして不活性液体層を設けることがより好ましい。すなわち、基板上に形成されている有機EL素子の外側に、当該有機EL素子との間に空隙を形成しつつ前記の基板と共同して有機EL素子を覆うハウジング材を設け、前記の基板と前記のハウジング材とによって形成された空間内に不活性液体を充填することにより不活性液体層を形成することが好ましい。不活性液体の充填は、ハウジング材または基板上に予め設けられている注入口から前記の空間内に不活性液体を注入することで行われ、前記の注入口は不活性液体の注入後に封止される。

【0025】この場合、前記のハウジング材は封止しようとする有機EL素子の外寸よりも内寸が大きい凹部を有するキャップ状物、板状物（例えば座ぐり基板）、シート状物あるいはフィルム状物であり、このハウジング材は前記の基板と共同して実質的な密閉空間を形成するようにして基板上に固着される。このとき、封止対象の有機EL素子は前記の凹部内に収納された状態となる。基板上に複数の有機EL素子が形成されている場合、前記のハウジング材は有機EL素子毎に設けてもよいし、全ての有機EL素子に共通するものを1枚のみ設けてもよいし、全ての有機EL素子のうちの複数個に共通するものを複数枚設けてもよい。同様に、ハウジング材に形成される前記の凹部は、個々の有機EL素子に対応したものであってもよいし、全ての有機EL素子を収納し得る大きさのものであってもよいし、全ての有機EL素子のうちの複数個を収納し得る大きさのものであってもよい。

【0026】基板上へのハウジング材の固着は、エポキシ樹脂系接着剤やアクリレート樹脂系接着剤等、種々の接着剤を用いて行うことができる。中でも水や酸素を透過しにくいものが好ましく、その具体例としてはアラライトAR-R30（チバガイギー社製のエポキシ樹脂系接着剤の商品名）が挙げられる。また、熱硬化性樹脂や光硬化性樹脂等、種々の樹脂を上記の接着剤の代わり

に用いることもできる。

【0027】ハウジング材の材質はガラス、ポリマー等の電気絶縁性物質であることが好ましく、その具体例としてはソーダ石灰ガラス、硼硅酸塩ガラス、硅酸塩ガラス、シリカガラス、無蛍光ガラス、石英、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン、ポリエステル、シリコン系樹脂等が挙げられる。また、封止対象の有機EL素子が絶縁被覆された電極線を電極取出しに使用したものである場合や、基板上へのハウジング材の固着を電気絶縁性の接着剤あるいは電気絶縁性の樹脂により行った場合には、ハウジング材としてステンレス鋼やアルミニウム合金等の導電性金属からなるものを用いてもよい。

【0028】有機EL素子が設けられている前記の基板と前記のハウジング材とによって形成された空間内に不活性液体を充填することにより不活性液体層を形成する場合、前記の空間内への不活性液体の注入は大気中で行ってもよいが、注入操作時に不活性液体中に酸素や水分が溶解するのを防止するうえからは、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の不活性ガス雰囲気中で行うほうがより好ましい。また、いわゆる真空注入法により行ってもよい。

【0029】ここで、前記の真空注入法とは、注入しようとする液（以下、注入液という）が注入されるべき空間内を脱気した状態に保ち、この状態で当該空間内に注入液を注入する方法、または注入液が注入されるべき空間内を脱気し、当該空間内の圧力と注入液の供給源を取り巻く雰囲気との差（前者の方が低い）を利用して前記の空間内に注入液を注入する方法を意味する。具体例としては下記（i）～（iii）の方法が挙げられる。

【0030】（i）注入しようとする液が入った槽中对象物（注入液が注入されべき空間を有しているもの全体）を浸漬し、この状態で加温および減圧を行って前記の空間内の脱気を行うと共に注入液の注入を行う（特公昭57-47559号公報第6欄第13～18行参照）。

【0031】（ii）注入液が入った容器（注入液の供給源）と対象物（注入液が注入されべき空間を有しているもの全体）とを真空槽内に入れ、この真空槽内を減圧した後に前記の空間と注入液の供給源との間に管等を用いて流路を形成し、この後に系全体を大気中にさらすことにより大気圧を利用して対象物中に注入液を注入する（特公昭57-47559号公報第7欄第15～26行参照）。

【0032】（iii）まず、無蓋の容器の中に対象物（注入液が注入されべき空間を有しているもの全体）を入れ、これを真空容器内に置いて当該真空容器内を減圧する。このとき、前記の対象物は注入液用の注入口が前記の容器の底に近い所に位置するように入れられる。次の

で、前記の真空容器の外部から前記の容器内に注入液を導入し、前記の注入口が十分に浸かるまで当該容器内に注入液を注ぐ。この後、真空容器内に乾燥ガスを導入して当該真空容器内の圧力を大気圧に戻し、前記の容器に入っている注入液を取り巻く雰囲気（＝大気圧）と注入液が注入されべき空間内の圧力との差を利用して前記の空間内に注入液を注入する（特開昭64-57590号公報第2頁左下欄第4行～第3頁左上欄第9行参照）。

【0033】なお、不活性液体の注入に際しては、注入方法の種類を問わず、当該不活性液体を加熱してその流動性を高めてもよい。また、不活性液体の注入後に行われる注入口の封止についても、大気中で行うよりは窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の不活性ガス雰囲気中で行うほうがより好ましい。注入口の封止は、ハウジング材を基板に固着させる際に使用するものとして例示した前記の接着剤あるいは前記の樹脂により注入口を塞ぐことにより行うことができる。

【0034】上述のようにして有機EL素子の外周に溶存酸素濃度が1ppm以下の不活性液体層を設けることにより、目的とする本発明の封止を行うことができる。また同時に、目的とする本発明の有機EL素子を得ることができる。本発明の方法で封止の対象となる有機EL素子の素子構成は特に限定されるものではなく、種々の素子構成の有機EL素子を対象とすることができる。したがって、本発明の有機EL素子の素子構成も種々の構成をとる。

【0035】有機EL素子の素子構成の具体例としては、（1）陰極／発光層／正孔輸送層／陽極、（2）陰極／電子注入層／発光層／正孔輸送層／陽極、（3）陰極／接着層／発光層／正孔輸送層／陽極、（4）陰極／発光層／陽極、等が挙げられる。ここで、前記の発光層は、通常、1種または複数種の有機発光材料により形成されるが、有機発光材料と正孔輸送材料および／または電子注入材料との混合物により形成される場合もある。また、陰極と発光層の間または電子注入層と発光層との間に接着層を設ける場合もある。さらに、上述した層構成の素子の外周に当該素子を覆うようにして素子への水分の侵入を防止するための樹脂製保護層が設けられる場合もある。

【0036】これらの有機EL素子は、通常、陽極および陰極を含めた各層を基板上に順次積層することで形成されるが、基板を使用しない場合もある。基板上に形成された有機EL素子では、基板側を光の取り出し面（発光面）とする場合には、基板の直上に陽極がくるようにして各層が順次積層される。この場合の基板は少なくとも有機EL素子からの発光（EL光）に対して高い透過性を与える物質からなり、具体的には透明ガラス、透明プラスチック、石英等からなる板状物やシート状物、あるいはフィルム状物が利用される。基板側を光の取り出

し面（発光面）としない場合には、有機EL素子からの発光の透過性を考慮する必要はない。

【0037】陽極、陰極、発光層、正孔輸送層、電子注入層、接着層、保護層の材料としては、それぞれ従来公知の材料を用いることができる。例えば、陽極材料としては仕事関数が多い（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としてはAu等の金属や、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の誘電性透明材料等が挙げられる。特にITOが、生産性、制御性の点から好ましい。

【0038】また、陰極材料としては仕事関数の小さい（4eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物等が好ましく用いられる。具体例としてはナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウムと銀との合金または混合金属、Al/AlO<sub>2</sub>、インジウム、希土類金属等が挙げられる。陽極および陰極のいずれにおいても、そのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。なお、陽極材料および陰極材料を選択する際に基準とする仕事関数の大きさは4eVに限定されるものではない。

【0039】発光層の材料（有機発光材料）の具体例としては、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の系の蛍光増白剤や、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物、ジスチリルピラジン誘導体、芳香族ジメチリジン化合物等が挙げられる。

【0040】正孔輸送層の材料（正孔輸送材料）の具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン系化合物、アニリン系共重合体、チオフエンオリゴマー等の特定の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。

【0041】電子注入層の材料（電子注入材料）の具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノソン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、8-キノリノール誘導体、その他特定の電子伝達性化合物等が挙げられる。

【0042】接着層の材料の具体例としては、8-キノリノールまたはその誘導体の金属錯体、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）マグネシウム、ビス（ベンゾ-8-キノリノール）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリラート）アル

ミニウムオキシド、トリス（８－キノリノール）インジウム、トリス（５－メチル－８－キノリノール）アルミニウム、８－キノリノールリチウム、トリス（５－クロロ－８－キノリノール）ガリウム、ビス（５－クロロ－８－キノリノール）カルシウム、トリス（５，７－ジクロロ－８－キノリノール）アルミニウム、トリス（５，７－ジプロモ－８－ヒドロキシキノリノール）アルミニウム、ビス（８－キノリノール）ベリリウム、ビス（２－メチル－８－キノリノール）ベリリウム、ビス（８－キノリノール）亜鉛、ビス（２－メチル－８－キノリノール）亜鉛、ビス（８－キノリノール）スズ、トリス（７－プロピル－８－キノリノール）アルミニウム等が挙げられる。

【００４３】そして、保護層の材料の具体例としては、テトラフルオロエチレンと少なくとも１種のコモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、吸水率１％以上の吸水性物質および吸水率０．１％以下の防湿性物質等が挙げられる。

【００４４】また、封止対象の有機ＥＬ素子を構成する各層（陽極および陰極を含む）の形成方法についても特に限定されるものではない。陽極、陰極、発光層、正孔輸送層、電子注入層、接着層の形成方法としては、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、スパッタリング法、ＬＢ法等を適用することができるが、発光層についてはスパッタリング法以外の方法（真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、ＬＢ法等）を適用することが好ましい。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、ＬＢ法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。スピコート法等により発光層を形成する場合には、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かすことにより溶液を調製する。発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常５ｎｍ～５μｍの範囲内が好ましい。

【００４５】また、保護層については真空蒸着法、スピコート法、スパッタリング法、キャスト法、ＭＢＥ（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、反応性スパッタリング法、プラズマＣＶＤ法、レーザーＣＶＤ法、熱ＣＶＤ法、ガ

スソースＣＶＤ法等を適用することができる。

【００４６】各層の形成方法は、使用する材料に応じて適宜変更可能である。有機ＥＬ素子を構成する各層の形成にあたって真空蒸着法を用いれば、この真空蒸着法だけによって封止対象の有機ＥＬ素子を形成することができるため、設備の簡略化や生産時間の短縮を図るうえで有利である。

【００４７】上述した封止対象の有機ＥＬ素子の外周に前述した不活性液体層を設けることにより封止してなる本発明の有機ＥＬ素子では、前記の不活性液体層の存在によりダークスポットの発生やダークスポットの成長が強く抑制されるので、素子寿命が長い。

【００４８】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比しながら説明するが、各実施例および各比較例で封止の対象として用いた有機ＥＬ素子の製造方法を予め説明しておく。封止対象の有機ＥＬ素子を作製するにあたっては、まず、２５ｍｍ×７５ｍｍ×１．１ｍｍのガラス基板上に膜厚１００ｎｍのＩＴＯ膜を蒸着法により成膜したものを透明支持基板として用意した。この基板の光透過率を島津製作所社製のＵＶ－３１００ＰＣで測定したところ、４００～６００ｎｍの波長域で約８０％であった。この基板をイソプロピルアルコール中で５分間、次いで純水中で５分間、それぞれ超音波洗浄し、さらに、（株）サムコインターナショナル研究所製の装置用いてＵＶオゾン洗浄を１０分間行った。

【００４９】次に、この基板を市販の蒸着装置（日本真空技術（株）製）の基板ホルダーに固定する一方で、モリブデン製の抵抗加熱ボートにＮ，Ｎ′－ビス（３－メチルフェニル）－Ｎ，Ｎ′－ジフェニル〔１，１′－ビフェニル〕－４，４′－ジアミン（以下、ＴＰＤと略記する）を２００ｍｇ入れ、また、違うモリブデン製の抵抗加熱ボートに４，４′－ビス（２，２′－ジフェニルビニル）ビフェニル（以下、ＤＰＶＢｉと略記する）を２００ｍｇ入れた後、真空槽を１×１０<sup>-4</sup>Ｐａまで減圧した。

【００５０】この後、ＴＰＤ入りの前記ボートを２１５～２２０℃まで加熱し、ＴＰＤを蒸着速度０．１～０．３ｎｍ／ｓで前記ＩＴＯ膜上に蒸着させて、膜厚６０ｎｍの正孔輸送層を形成した。このときの基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔輸送層の成膜に引き続きＤＰＶＢｉ入りの前記ボートを２４０℃まで加熱し、ＤＰＶＢｉを蒸着速度０．１～０．３ｎｍ／ｓで前記正孔輸送層上に蒸着させて、膜厚４０ｎｍの発光層を形成した。このときの基板温度も室温であった。

【００５１】これを真空槽より取出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次いで、モリブデン製ボートにトリス（８－キノリノール）アルミニウム（以下、Ａｌ<sub>q3</sub>

と略記する)を200mg入れ、また、違うモリブデン製ボートにマグネシウムリボン1gを入れ、さらに、タングステン製バスケットに銀ワイヤー500mgを入れて、これらのボートを真空槽に装着した。

【0052】次に、真空槽を $1 \times 10^{-4}$ Paまで減圧してからAlq<sub>3</sub>入りの前記ボートを230℃まで加熱し、Alq<sub>3</sub>を蒸着速度0.01~0.03nm/sで前記発光層上に蒸着させて、膜厚20nmの接着層を形成した。さらに、銀を蒸着速度0.1nm/sで前記接着層上に蒸着させると同時に、マグネシウムを蒸着速度1.4nm/sで前記接着層上に蒸着させて、マグネシウムと銀の混合金属からなる膜厚150nmの対向電極を形成した。この対向電極の反射率を島津製作所社製のUV-3100PCで測定したところ、400~600nmの波長域で80%であった。

【0053】上述のようにして対向電極まで形成することにより、目的とする封止対象の有機EL素子が得られた。この有機EL素子は、ガラス基板の一面表面上に陽極としてのITO膜、正孔輸送層としてのTPD層、発光層としてのDPVBi層、接着層としてのAlq<sub>3</sub>層、および対向電極としてのマグネシウム-銀混合金属層が順次積層されてなるものである。ITO膜の一部とマグネシウム-銀混合金属層の一部はそれぞれ電極取り出し用の電極線を兼ねており、発光層の平面視上の大きさは6mm×10mmである。

#### 【0054】実施例1

(1) 溶存酸素濃度が1ppm以下の不活性液体の調製  
まず、溶存酸素濃度を調整する前の不活性液体としてパーフルオロポリエーテル(ダイキン工業株式会社製のデムナムS-20(商品名;25℃における蒸気圧10<sup>-6</sup>Torr,25℃における動粘度53cSt))を用意し、このデムナムS-20の適当量を真空コック付きガラス製試料容器に入れ、この試料容器と拡散ポンプ付き真空ポンプ(日本真空技術(株)製のULVAC VPC-050)とをフランジを用いて接続した。次に、上記の試料容器に入ったデムナムS-20中にポリテトラフルオロカーボン(テフロン)製の沸石を挿入し、常温にて攪拌しながら当該試料容器内を10<sup>-4</sup>Torrにまで真空引きして、発泡がなくなるまで約30分間、常温真空脱気法により溶存酸素を排出した。

【0055】このようにして調製された不活性液体の溶存酸素濃度は0.05ppmであり、当該不活性液体中の水分量は5ppmであった。なお、溶存酸素濃度の測定にはセントラル科学株式会社製のSUD-1(測定装置の商品名)を使用し、雰囲気を窒素ガスで置換したグローブボックス中で前記の装置のセンサー部分に不活性液体を50ミリリットル/分の一定流量で流し、約20秒後、表示数値が安定した後に測定値を読み取った。また、不活性液体中の水分量の測定は、カールフィッシャー滴定法により行った。

#### 【0056】(2) 封止

まず、ガラス製のキャップ型ハウジング材(豊和産業社製の座グリ基板)を用意した。このハウジング材は、内寸が13mm×13mm×1mmの凹部を1個有し、その外寸は15mm×15mm×1.8mmである。また、このハウジング材の凹部の底には不活性液体を注入するための注入口が設けられている。次に、封止対象の有機EL素子が前記の凹部内に納まるようにして、前記の有機EL素子が形成されているガラス基板と上記のハウジング材とをエポキシ樹脂系接着剤(チバガイギー社製のアラルダイトAR-R30)により貼り合わせた。このとき、有機EL素子はハウジング材の凹部と基板とによって形成された空間内に在り、有機EL素子とハウジング材とは非接触の状態にある。

【0057】3時間放置して接着剤を固化させた後、真空デシケータを用いて真空乾燥した。真空乾燥後のものを雰囲気窒素を窒素ガスで置換したグローブボックス内に移し、このグローブボックス中で、ハウジング材に設けられている注入口から上記(1)で調製した不活性液体を注入して、ハウジング材の凹部と基板とによって形成されている空間内に前記の不活性液体を充填した。不活性液体の充填後、前記のグローブボックス内において前記の注入口をエポキシ系接着剤(チバガイギー社製のアラルダイトAR-R30)により塞ぎ、接着剤が固化するまで3時間ほどグローブボックス中に放置した。

【0058】ハウジング材の凹部と基板とによって形成されている空間内に上記(1)で調製した不活性液体を充填したことにより封止対象の有機EL素子の外周には不活性液体層が形成され、これにより目的とする封止がなされた。また同時に、目的とする有機EL素子が得られた。この有機EL素子(封止されたもの)の断面の概略を図1に示す。図1に示したように、上で得られた本発明の有機EL素子1は、封止対象の有機EL素子10の外周に上記(1)で調製した不活性液体からなる不活性液体層20を設けてなる。封止対象の有機EL素子10はガラス基板11上に陽極としてのITO膜12、正孔輸送層としてのTPD層13、発光層としてのDPVBi層14、接着層としてのAlq<sub>3</sub>層15、および対向電極(陰極)としてのマグネシウム-銀混合金属層16を順次積層したものである。そして、ITO膜12の一部12aとマグネシウム-銀混合金属層16の一部16aはそれぞれ電極取り出し用の電極線となっている。この有機EL素子10は、ガラス基板11上にエポキシ樹脂系17によって固着されたハウジング材18の凹部と前記のガラス基板11とによって形成された空間内に在り、この空間内には上記(1)で調製した不活性液体が充填されている。その結果として、有機EL素子1の外周には不活性液体層20が形成されている。不活性液体は、ハウジング材18に設けられていた注入口19から注入されたものであり、前記の注入口19は不活性液



体の注入後にエポキシ樹脂系接着剤17aにより封止されている。

#### 【0059】(3) 評価

上記(2)で得られた有機EL素子(封止されたもの)に当該有機EL素子の2つの電極線を介して直流定電流電源を接続し、25℃、大気圧下で初期輝度が100cd/m<sup>2</sup>になるように通電した。このときの電流値は0.56mA、電圧値は9Vであった。なお、輝度の測定はミノルタカメラ社製の色彩色差計(商品名CS-100)を用いて行った。上記の通電に引き続いて発光面の拡大写真(倍率10倍)を撮影し、この写真から発光面の平面視上の面積に対するダークスポットの平面視上の総面積の比(以下、無発光面積比という)を求めたところ、0.43%であった。また、ある1つのダークスポットの直径を求めたところ18.4μmであった。

【0060】次に、通電開始から139時間後に上記と同一手法で無発光面積比を求めたところ0.51%であり、初期の値から殆ど変化していないことが確認された。また、上記のものと同じダークスポットの直径を求めたところ20.1μmであり、初期の直径から殆ど変化していないことが確認された。ダークスポットの成長速度を1時間当たりの直径増大値と定義すると、本実施例1の場合は(20.1-18.4)/139=1.22×10<sup>-2</sup>μm/時間となる。この値は、後述する比較例での値に比べて極めて小さい。これらのことから、上記(1)で調製した不活性液体からなる不活性液体層は、ダークスポットの成長を強く抑制していることがわかる。

#### 【0061】実施例2

まず、溶存酸素濃度を調整する前の不活性液体としてパーフルオロポリエーテル(モンテカチーニ社製のフォンブリンZ03(商品名;25℃における蒸気圧10<sup>-4</sup>Torr,25℃における動粘度30cSt))を用いた以外は実施例1(1)と同条件で常温真空脱気を行って、溶存酸素濃度が0.1ppm、水分量が5ppmである不活性液体を調製した。次に、この不活性液体により封止対象の有機EL素子の外周に不活性液体層を形成した以外は実施例1と同条件で、目的とする封止を行った。また同時に、目的とする有機EL素子(封止されたもの)を得た。

【0062】この有機EL素子に実施例1と同条件で通電し、初期の無発光面積比と、ある1つのダークスポットの初期の直径とを実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は0.43%、ダークスポットの直径は18.4μmであった。また、通電開始から152時間後の無発光面積比と前記のものと同じダークスポットの直径を実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は0.59%、ダークスポットの直径は19.1μmであった。そして、ダークスポットの成長速度は4.61×10<sup>-3</sup>μm/時間であった。この値は、後述する

比較例での値に比べて極めて小さい。これらのことから、本実施例2で調製した不活性液体からなる不活性液体層は、ダークスポットの成長を強く抑制していることがわかる。

#### 【0063】比較例1

まず、溶存酸素濃度を調整する前の不活性液体としてパーフルオロアミン(住友スリーエム社製のフロリナートFC-70(商品名;25℃における蒸気圧0.1Torr))を用いた以外は実施例1(1)と同条件で常温真空脱気を行ったところ、前記の不活性液体の25℃における蒸気圧が10<sup>-2</sup>Torrより高いことから十分な脱気がなされず、調製された不活性液体の溶存酸素濃度は本発明の限定範囲外の2ppmであった。また、この不活性液体の水分量は20ppmであった。次に、この不活性液体により封止対象の有機EL素子の外周に不活性液体層を形成した以外は実施例1と同条件で封止を行い、封止された有機EL素子を得た。

【0064】この有機EL素子に実施例1と同条件で通電し、初期の無発光面積比と、ある1つのダークスポットの初期の直径とを実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は0.45%、ダークスポットの直径は18.3μmであった。また、通電開始から124時間後の無発光面積比と前記のものと同じダークスポットの直径を実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は3.9%、ダークスポットの直径は45.7μmであった。そして、ダークスポットの成長速度は2.21×10<sup>-1</sup>μm/時間であった。この値は、実施例1および実施例2での値に比べて極めて大きい。

#### 【0065】比較例2

まず、溶存酸素濃度を調整する前の不活性液体としてパーフルオロアミン(住友スリーエム社製のフロリナートFC-43(商品名;25℃における蒸気圧1.3Torr))を用いた以外は実施例1(1)と同条件で常温真空脱気を行ったところ、前記の不活性液体の25℃における蒸気圧が10<sup>-2</sup>Torrより高いことから十分な脱気がなされず、調製された不活性液体の溶存酸素濃度は本発明の限定範囲外の10ppmであった。また、この不活性液体の水分量は50ppmであった。次に、この不活性液体により封止対象の有機EL素子の外周に不活性液体層を形成した以外は実施例1と同条件で封止を行い、封止された有機EL素子を得た。

【0066】この有機EL素子に実施例1と同条件で通電し、初期の無発光面積比と、ある1つのダークスポットの初期の直径とを実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は0.42%、ダークスポットの直径は18.5μmであった。また、通電開始から136時間後の無発光面積比と前記のものと同じダークスポットの直径を実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は12.3%、ダークスポットの直径は121.9μmであった。そして、ダークスポットの成長速度は



7.  $60 \times 10^{-1} \mu\text{m}/\text{時間}$ であった。この値は、実施例1および実施例2での値に比べて極めて大きい。

【0067】比較例3

不活性液体として、実施例1で用いたパーフルオロポリエーテル（ダイキン工業株式会社製のデムナムS-20（商品名））を真空脱気せずにそのまま用い、この不活性液体により封止対象の有機EL素子の外周に不活性液体層を形成した以外は実施例1と同条件で封止を行い、封止された有機EL素子を得た。なお、上記の不活性液体の溶存酸素濃度は本発明の限定範囲外の8.0ppmであった。

【0068】この有機EL素子に実施例1と同条件で通電し、初期の無発光面積比と、ある1つのダークスポットの初期の直径とを実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は0.46%、ダークスポットの直径は $18.8 \mu\text{m}$ であった。また、通電開始から115時間後の無発光面積比と前記のものと同じダークスポットの直径を実施例1と同一手法で求めたところ、無発光面積比は12.4%、ダークスポットの直径は $82.5 \mu\text{m}$ であった。そして、ダークスポットの成長速度は5.

$55 \times 10^{-1} \mu\text{m}/\text{時間}$ であった。この値は、実施例1および実施例2での値に比べて極めて大きい。

【0069】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば有機EL素子におけるダークスポットの成長を強く抑制することができる。したがって、本発明を実施することにより素子寿命の長い有機EL素子を提供することが可能になる。

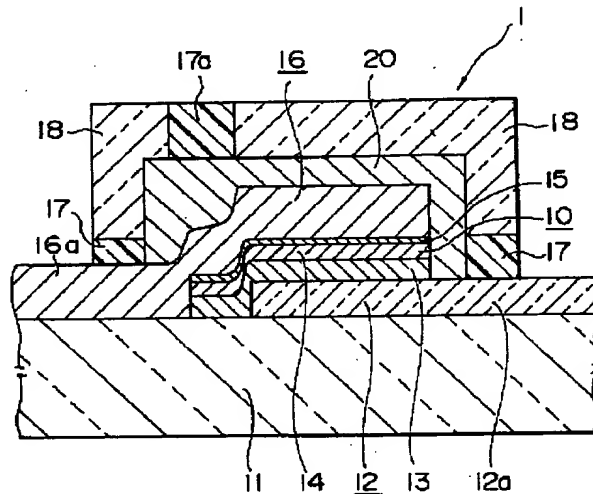
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得た有機EL素子（封止されたもの）の断面の概略図である。

【符号の説明】

- 1 本発明の有機EL素子
- 10 封止対象の有機EL素子
- 11 ガラス基板
- 17, 17a エポキシ樹脂系接着剤
- 18 ハウジング材
- 19 注入口
- 20 不活性液体層

【図1】



**THIS PAGE IS BLANK**